

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-053051

(43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.Cl.

C09J 4/02

(21)Application number : 08-030870

(71)Applicant : OKURA IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1996

(72)Inventor : DOI HIDEMI  
TANGE YOSHIHIRO  
MATSUDA HIDEAKI

(30)Priority

Priority number : 07142979 Priority date : 09.06.1995 Priority country : JP

## (54) TWO-MAIN-COMPONENT TYPE ACRYLIC ADHESIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a two-component acrylic adhesive which cures quickly, causes the tackiness of the surface in contact with air to disappear in a short time, and has a good storage stability.

SOLUTION: This adhesive comprises component A essentially comprising 100 pts.wt. polymerizable (meth)acrylic monomer, 1-10 pts.wt. org. peroxide, 0.01-5 pts.wt. acidic phosphoric ester, and 0.01-10 pts.wt.  $\alpha$ -hydroxycarbonyl compd. and component B essentially comprising 100 pts.wt. polymerizable (meth) acrylic monomer, 0.1-10 pts.wt. vanadium compd., and 0.1-20 pts.wt. acidic phosphoric ester.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3221829

[Date of registration] 17.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-53051

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B L		C 0 9 J 4/02 J B L	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-30870	(71) 出願人	000206473 大倉工業株式会社 香川県丸亀市中津町1515番地
(22) 出願日	平成8年(1996)2月19日	(72) 発明者	土肥 秀美 香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-142979	(72) 発明者	丹下 善弘 香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)6月9日	(72) 発明者	松田 ▲ひで▼明 香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 二液主剤型アクリル系接着剤

(57) 【要約】

【目的】 硬化速度が早く、空気接触面のタック性が短時間で解消し、しかも保存安定性が良好な二液型アクリル系接着剤を提供すること。

【構成】 重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部、有機過酸化物1~10重量部、酸性リン酸エステル0.01~5重量部、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物0.01~10重量部を必須成分とするA剤、及び、重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部、バナジウム化合物0.1~10重量部、酸性リン酸エステル0.1~20重量部を必須成分とするB剤から構成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合性（メタ）アクリル系モノマー100重量部、有機過酸化物1～10重量部、酸性リン酸エステル0.01～5重量部、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物0.01～10重量部を必須成分とするA剤、及び、重合性（メタ）アクリル系モノマー100重量部、バナジウム化合物0.1～10重量部、酸性リン酸エステル0.1～20重量部を必須成分とするB剤から構成されることを特徴とする二液主剤型アクリル系接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアクリル系接着剤に関し、更に詳しくは、硬化速度が速く、空気接触面のタック性が短時間で解消し、しかも保存安定性が良好な二液主剤型アクリル系接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】（メタ）アクリル系モノマー〔本発明において（メタ）アクリルはアクリル、またはメタクリルを表すものとする。〕、有機過酸化物、及び、該有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する還元剤を含有する二液型のアクリル系接着剤は室温において短時間で硬化し、かつ、化学量論的な意味での二液の厳密な計量混合が不要であり、取り扱いが簡単であるという特徴を有している。また近年、引張強度、衝撃強度、剥離強度等の接着強度特性も大きく向上し、初期のタイプを第一世代アクリル接着剤（FGA）と呼ぶのに対し、強度特性の改良された最近のものを第二世代アクリル接着剤（SGA）と呼んで区別している。更に、組成及び作業性の相違から分類すれば、二液主剤型とプライマー型（主剤-プライマー型ともいう）があり（原賀 et al, 日本接着協会誌 vol 24 No. 12）、二液主剤型はA剤、B剤とも（メタ）アクリル系モノマーを主成分として含有し、レドックス重合によりそれぞれが単独で硬化物を与える性質を有している。プライマー型は二液のうちの一方は硬化促進剤溶液で、（メタ）アクリル系モノマーを主成分とする主剤をレドックス重合により硬化させる役割を演じ、それ自身は硬化しない。作業性の面では、例えば二液主剤型は使用直前に二液を混合して塗布するか、被着体の一方にA剤を、他方にB剤を塗布して両者を擦りあわせるようにして貼り合わせる方法が取られる。一方、プライマー型は、プライマーを一方の被着体にできるだけ薄く塗布し、他方に主剤を塗布して、その後両者を擦りあわせるようにして貼り合わせる。二液主剤型の例として特開昭53-2543号等、プライマー型の例として特開昭51-7040号、特公昭53-24103号等が開示されている。

【0003】また、レドックス触媒系として、有機過酸化物と可溶性バナジウム化合物からなるレドックス触媒系を使用する接着剤についての記載は、特公昭49-21093号等多くある。更に、有機過酸化物、バナジウ

ム化合物、及び酸性リン酸エステルからなるレドックス触媒系は、不飽和ポリエステル樹脂用の硬化剤系（L.H. ALLAN, Plastics, June p 250-253, 1960）や特開昭48-21775号等において公知である。またアクリル系接着剤に特定構造の酸性リン酸エステルを用いた例としては、特開昭51-132234号、特開昭58-147477号等が挙げられる。また、本発明者らは特開平5-125331号において重合性（メタ）アクリル系モノマー、有機過酸化物、亜リン酸及び／または特定の酸性リン化合物からなるA剤、及び、重合性（メタ）アクリル系モノマー、A剤中の有機過酸化物とレドックス触媒系を形成する可溶性バナジウム化合物を主成分とするB剤とから構成される二液主剤型アクリル系接着剤の開示を行った。

【0004】これら、有機過酸化物、可溶性バナジウム化合物、及び、酸性リン化合物からなるレドックス触媒系を用いた接着剤は、従来の接着剤に比べ硬化速度が速いという特徴を有していたが、用途によっては更なる硬化速度の向上が望まれていた。

【0005】また一方、特公昭56-33403号にはエチレン性不飽和二重結合を持つ化合物及び／又は組成物に、有機過酸化物、可溶性バナジウム化合物、酸性リン化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトンを混合して、硬化速度を早める技術が開示されている。しかしながら、ここに開示されている技術は、不飽和ポリエステル等、エチレン性不飽和二重結合を持つ化合物及び／又は組成物を重合させて成型品を成型する際、その重合工程において、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン、有機過酸化物、可溶性バナジウム化合物、及び、酸性リン化合物の4成分からなる開始剤系を用いて硬化速度をより早めるというものである。このように、ここにおいて述べられている技術は、市販用の接着剤を想定した技術ではなく、もしこの技術を単純に市販用の接着剤に応用した場合、保存安定性に問題を生じることが明らかであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前述のごとく、二液型アクリル系接着剤は、取り扱いが簡単であるという利点、接着強度特性が優れている点が評価されて電機、機械、建築等の分野で多く使用されている。本発明は、このような二液型アクリル系接着剤の利点を維持しつつ、保存安定性を損なうことなく、硬化速度が引き上げられた二液型アクリル系接着剤を提供することをその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を行った。この結果、重合性（メタ）アクリル系モノマー、有機過酸化物、酸性リン酸エステル、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物を必須成分とするA剤、及び、重合性（メタ）アクリル系モノマー、バナジウム化合物、酸性リン酸エステルを必須成分

とするB剤から構成される二液主剤型アクリル系接着剤が硬化速度が速く、保存安定性が良好であることを見出し本発明に至ったのである。即ち、本発明によれば、重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部、有機過酸化物1~10重量部、酸性リン酸エステル0.01~5重量部、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物0.01~10重量部を必須成分とするA剤、及び、重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部、バナジウム化合物0.1~10重量部、酸性リン酸エステル0.1~20重量部を必須成分とするB剤から構成されることを特徴とする二液主剤型アクリル系接着剤が提供される。

【0008】以下に本発明をより詳細に説明する。本発明においてA剤、B剤に共に用いられる重合性(メタ)アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル、多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、ウレタンポリ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAまたはビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらが単独で、或いは、2種以上組み合わせられて用いられる。

【0009】また、A剤中に配合される有機過酸化物としては、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド等のヒドロパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシデカノエート等のパーオキシエステル類等が単独、或いは、2種以上組み合わせて用いることができるが、ヒドロパーオキサイド類が特に好ましい。有機過酸化物の配合量はA剤に配合される重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して1~10重量部が好ましく、更には、2~5重量部がより好ましい。有機過酸化物の配合量が1重量部未満であると、硬化速度が低下し好ましくなく、逆に、10重量部を超えると接着剤の保存安定性が悪化し好ましくない。

【0010】また、A剤中に配合される酸性リン酸エステルとしては、モノメチルフォスフェート、ジメチルフォスフェート、モノエチルフォスフェート、ジエチルフォスフェート、モノブチルフォスフェート、ジブチルフォスフェート、モノ $\beta$ -クロロエチルフォスフェート、ジ $\beta$ -クロロエチルフォスフェート、モノエトキシエチルフォスフェート、ジエトキシエチルフォスフェート、フェニルフォスフェート、ジフェニルフォスフェート、モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルフォス

フェート、ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルフォスフェート、モノ(メタ)アクリロイルオキシプロピルフォスフェート、ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピルフォスフェート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートフォスフェート等が挙げられ、これらが単独で、或いは、2種以上組み合わせられて用いられる。酸性リン酸エステルの配合量は保存安定性の観点からA剤に配合される重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、更には、0.05~2重量部がより好ましい。酸性リン酸エステルの配合量が0.01重量部未満であると保存安定性が低下するため好ましくなく、また、逆に5重量部を超えても保存安定性が低下するため好ましくない。

【0011】更に、A剤中に配合される $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物としては乳酸、酒石酸、リンゴ酸、グリコール酸、クエン酸等の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸、乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル等の $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸エステル、ヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトン、アセトイン、ベンゾイン等の $\alpha$ -ケトール類、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸と、エポキシ化合物あるいはオキサゾリン化合物との付加反応物等が挙げられ、これらが単独で、或いは、2種以上組み合わせられて用いられる。

【0012】 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物の配合量はA剤に配合される重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、更には、0.05~5重量部がより好ましい。 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度の向上が顕著ではないため好ましくなく、逆に10重量部を超えても配合量に比例した硬化速度の向上が見られなくなるだけでなく、保存安定性が低下するため好ましくない。

【0013】一方、B剤中に配合されるバナジウム化合物としては、バナジルアセチルアセトネート、バナジルスチレート、バナジウムナフテネート、バナジウムアセチルアセトネート、バナジウムベンゾイルアセトネート等が挙げられ、これらが単独で、或いは、2種以上組み合わせられて用いられる。バナジウム化合物の配合量はB剤中に配合される重合性(メタ)アクリル系モノマー100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、更には、1~5重量部がより好ましい。バナジウム化合物の配合量が0.1重量部未満であると硬化速度が遅いため好ましくなく、逆に10重量部を超えても配合量に比例した硬化速度の向上が見られなくなるだけでなく、保存安定性が低下するため好ましくない。

【0014】また、B剤中に配合される酸性リン酸エステルはA剤中に配合されるものと同様の化合物を用いることができ、やはりこれらが単独で、或いは、2種以上組み合わせられて用いられる。酸性リン酸エステルの配合量はB剤に配合される重合性(メタ)アクリル系モノマ

ー100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、更には、0.5~10重量部がより好ましい。バナジウム化合物の配合量が0.1重量部未満であると保存安定性が低下するため好ましくなく、逆に20重量部を超えても配合量に比例した硬化速度の向上が見られなくなり好ましくない。

【0015】その他、本発明においてはA剤、及び/又は、B剤中に、粘度調整及び硬化物の柔軟性を向上させることを目的として、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、アクリロニトリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン共重合体(MBAS樹脂)等の熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、ポリイソブレンゴム(IR)、クロロブレンゴム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、塩化ゴム、アクリルゴム、エビクロルヒドリンゴム等のゴム、液状ポリブタジエン、末端アクリル変性液状ポリブタジエン、液状アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の液状ゴム、揺変性を付与することを目的として微粉末ポリエチレン、ジベンジリデン-D-ソルビトール、セルローストリアセテート、ステアリン酸アミド、ベントナイト、微粉末ケイ酸等の揺変性付与剤、室温での長期保存安定性の向上を目的として、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ベンゾキノ、ハイドロキノ、キンヒドロン、エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム、シュウ酸、N-メチル-N-ニトロソアニリン、N-ニトロソジフェニルアミン等のラジカル重合禁止剤、及び着色のための染料や顔料を配合することができる。

【0016】また、本発明においては、用途に応じてA剤、B剤の粘度設定を柔軟に行うことができる。即ち、使用時においてA剤、B剤を混合して用いるような用途においてはA剤とB剤がほぼ等粘度となるように組成を決定すればよい。また、例えば、片方の被着体に薄く一方の液を塗布しておき、他方の被着体にもう一方の液を塗布して、その後両者を貼り合わせるような用途、所謂、ブライマー型の使用を行う用途においては、例えばA剤が高粘度、B剤が低粘度となるように組成を決定すればよい。粘度調整には上記した、熱可塑性樹脂、ゴム、液状ゴム、揺変性付与剤等が好適に用いられる。

【0017】

【作用】本発明の二液主剤型アクリル系接着剤は、その硬化速度が著しく改良されている。これは有機過酸化化合物、酸性リン酸エステル、バナジウム化合物から成るレドックス重合触媒系にα-ヒドロキシカルボニル化合物\*

#### A剤の組成

\*が作用を及ぼし、有機過酸化物の分解が促進されるためと推察される。一方、接着剤の保存安定性の観点から、α-ヒドロキシカルボニル化合物とバナジウム化合物との共存を避けるため、二液の形態とすること、更に、A剤、及び、B剤に必須成分として酸性リン酸エステルを配合することによって保存安定性が確保できる。

【0018】

【実施例】次に本発明を実施例、比較例によって、更に詳細に説明する。なお、これらの例において部は全て重量部を表すものとする。また、以下の実施例、比較例において保存安定性、セットタイム、指触乾燥時間、接着強度(引張剪断強度、衝撃強度、剥離強度)は以下の条件で測定を行った。

<保存安定性>A剤、B剤をそれぞれ100ccのガラス瓶に80g入れ、40℃に保たれた乾燥機中に保管し、ゲルを生じるまでの時間を測定する。

<セットタイム>23℃、50%RHの恒温恒湿室内で、1.6×25×100mmの形状の冷間圧延鋼板を12mmのラップでA剤、B剤を等量混合して接着し、5Kgfの荷重をかけても剥がれなくなるまでの時間を測定する。

<指触乾燥時間>23℃、50%RHの恒温恒湿室内で、ポリエチレンフィルム上にA剤、B剤を等量滴下後、混合し、指触により該混合体の空気接触面のタック性がなくなるまでの時間を測定する。

<接着強度>23℃、50%RHの恒温恒湿室内で、A剤、B剤を等量、一方の被着体に薄く塗布し、その後、もう一方の被着体を擦り合わせるようにして貼り合わせて固定し、24時間後に同条件下で次に示す諸強度を測定する。

【引張剪断強度】1.6×25×100mmの形状の冷間圧延鋼板を12mmのラップで接着し、ASTM D 1002-64に準拠して測定。

【衝撃強度】45×25×18mmと25×25×12mmの形状の冷間圧延鋼材を接着し、ASTM D 950-54に準拠して測定。

【剥離強度】0.6×25×200mmの形状の冷間圧延鋼板を接着し、ASTM D 1876-72に準拠して測定。

【0019】【実施例1~6】表2に示すごとく6種のα-ヒドロキシカルボニル化合物を用いて、更に、下記に示す組成で6種のA剤を調製した。また、下記に示す組成でB剤を調製した。得られた6種のA剤、及び、B剤の40℃における保存安定性を評価したところ20日以上安定であった。次いで6種のA剤、及びB剤を等量混合し、セットタイム、指触乾燥時間、引張剪断強度、衝撃強度、剥離強度を測定し、硬化特性、及び、硬化物の特性を評価した。この結果を表2に示す。

(5)

特開平9-53051

- 7
- ・アクリル変性ウレタンプレポリマー<sup>1)</sup>
  - ・ヒドロキシプロピルメタクリレート
  - ・モノメタクリロイルオキシエチルフォスフェート<sup>2)</sup>
  - ・p-ベンゾキノン
  - ・クメンハイドロパーオキサイド
  - ・ $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物（詳細は表2に記載）

8

50

50

0.1

0.05

3

1

B剤の組成

- ・アクリル変性ウレタンプレポリマー<sup>1)</sup>
- ・ヒドロキシプロピルメタクリレート
- ・モノメタクリロイルオキシエチルフォスフェート<sup>2)</sup>
- ・p-ベンゾキノン
- ・バナジルアセチルアセトネート

50

50

2

0.05

1

(単位：重量部)

<sup>1)</sup> 根上工業(株)製 「アートレジンUN1255」<sup>2)</sup> 共栄社化学(株)製 「ライトエステルPM」

【0020】[製造例1~3] 温度計、還流冷却管及び 20 \*を加え、90℃で所定時間反応して付加反応物を得た。  
 攪拌棒を備えたガラス製反応容器中に、表1に示す $\alpha$ -  
 ヒドロキシカルボン酸と、エポキシ化合物またはオキサ  
 ゾリン化合物を等量づつ仕込み、触媒として全仕込量に  
 対し1.35重量%のN,N-ジメチルベンジルアミン\* 【0021】  
 【表1】

製造例	$\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸	エポキシ化合物またはオキサゾリン化合物	反応時間 (hr)	反応率 (%)
1	グリコール酸	グリシジルメタクリレート	4	95.4
2	グリコール酸	ビスフェノールAグリシジルエーテル <sup>3)</sup>	5	99.3
3	リゾ酸	2-フェル-2-メチルリゾ	6	94.9

<sup>3)</sup> 三井石油化学工業(株)製 エポミックR139

【0022】[実施例7~9]  $\alpha$ -オキシカルボニル化  
 合物として、製造例1~3で得られた $\alpha$ -ヒドロキシカル  
 ボン酸とエポキシ化合物との付加反応物、及び、 $\alpha$ -  
 ヒドロキシカルボン酸とオキサゾリン化合物との付加反  
 応物を用いる以外は実施例1~6と同様にしてA剤、B  
 剤を調製した。得られた3種のA剤、及び、B剤の40  
 °Cにおける保存安定性を評価したところ7日以上安定で  
 あった。次いで3種のA剤、及びB剤を等量混合し、セ  
 ットタイム、指触乾燥時間、引張剪断強度、衝撃強度、  
 剥離強度を測定した。この結果を表2に示す。

【0023】[比較例1] A剤に $\alpha$ -ヒドロキシカルボ  
 ニル化合物を配合しない以外は実施例1~9と同様にし  
 てA剤を調製した。得られたA剤は室温下で10日以上  
 安定であった。次いでこのA剤と実施例1~6で調製し  
 たのと同じB剤とを等量混合し、セットタイム、指触乾  
 燥時間、引張剪断強度、衝撃強度、剥離強度を測定し、  
 硬化特性、及び、硬化物の特性を評価した。この結果を  
 実施例1~9の結果と併せて表2に示す。

【0024】

【表2】

	$\alpha$ -ヒドロキシ カルボニル化合物	セットタイム (分)	指触乾燥 時間(日)	引張剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	剥離強度 (kg/25mm)
実施例1	乳酸	6.5	1	282	27.8	9.6
実施例2	酒石酸	7	1	296	15.6	7.7
実施例3	リンゴ酸	6	1	287	19.7	8.9
実施例4	乳酸エチル	10	2	260	21.8	10.2
実施例5	アセトイン	2.5	1	267	29.1	11.0
実施例6	ベンゾイン	3	1	290	24.1	10.2
実施例7	グリコール酸とビスフェノールAの付加反応物	3	1	280	35.3	6.6
実施例8	グリコール酸とビスフェノールAの付加反応物	3	1	246	28.8	3.5
実施例9	グリコール酸と2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルの付加反応物	3	1	269	30.4	4.2
比較例1	なし	25	4	285	14.9	6.2

【0025】表2より、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物を使用した実施例1～9は、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物を使用していない比較例1に比べ、セットタイムが短縮されており、更に、指触乾燥時間も1～2日と短いことが分かる。

\*種の酸性リン酸エステルを用いて、更に、下記に示す組成で4種のA剤を調製した。また、下記に示す組成でB剤を調製した。得られた4種類のA剤、及び、B剤の40℃における保存安定性を評価したところ20日以上安定であった。

【0026】〔実施例10～13〕表3に示すごとく4\*

#### A剤の組成

・ヒドロキシプロピルメタクリレート	90
・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート <sup>1)</sup>	10
・酸性リン酸エステル	0.2
・キンヒドロ	0.2
・トープチルハイドロパーオキサイド	5
・ヒドロキシアセトン	1.5
・MBS樹脂 <sup>2)</sup>	65

#### B剤の組成

・ヒドロキシプロピルメタクリレート	90
・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート <sup>1)</sup>	10
・酸性リン酸エステル	3.0
・メチルヒドロキノン	0.2
・バナジウムアセチルアセトネート	1.5
・MBS樹脂 <sup>2)</sup>	65

(単位：重量部)

<sup>1)</sup>新中村化学(株)製 「NKエステルBPE100」

<sup>2)</sup>日本合成ゴム(株)製 「JSR MBS61」

更に、4種のA剤、及びB剤を等量混合し、セットタイム 50 ム、指触乾燥時間、引張剪断強度、衝撃強度、剥離強度

を測定し、硬化特性、及び、硬化物の特性を評価した。 \*【0027】

この結果を表3に示す。

\*【表3】

	A剤及びB剤中の酸性 リン酸エステル	セットタイム (分)	指触乾燥 時間(分)	引張剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	衝撃強度 (kg·cm/cm <sup>2</sup> )	剥離強度 (kg/25mm)
実施例10	モノメタクリロイルオキシエチル リン酸エステル <sup>2)</sup>	0.5	2	217	12.5	4.8
実施例11	ネオペンチルトリ グリレート <sup>6)</sup>	1	2	237	13.5	3.6
実施例12	ジフェニル リン酸 <sup>7)</sup>	0.5	2	216	10.2	5.2
実施例13	モノ- <i>n</i> -ブチル リン酸 <sup>8)</sup>	0.5	2	172	8.4	4.2

<sup>2)</sup> 共栄社化学(株)製 「ライトエステルPM」

<sup>6)</sup> 城北化学工業(株)製 「JMP-100」

<sup>7)</sup> 大八化学工業(株)製 「AP-1」(モノエステルとジエステルの等量混合物)

<sup>8)</sup> 大八化学工業(株)製 「MP-4」

【0028】【比較例2】A剤に酸性リン酸エステルを配合しない以外は実施例10～13と同様にしてA剤を調製した。得られたA剤は40℃の条件下で5日でゲル化した。

【0029】実施例10～13、比較例2から、A剤に酸性リン酸エステルが含まれていないと非常に短期間でゲル化を起こし、実用上問題があることが明らかである。

【0030】【実施例14、比較例3～10】下記する※

各A剤に共通する組成

・ヒドロキシプロピルメタクリレート	90
・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート <sup>1)</sup>	10
・キンヒドロソ	0.2
・トリーブチルハイドロパーオキサイド	5
・MBS樹脂 <sup>2)</sup>	65

各B剤に共通する組成

・ヒドロキシプロピルメタクリレート	90
・ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート <sup>1)</sup>	10
・メチルヒドロキノ	0.2
・バナジウムアセチルアセトネート	1.5
・MBS樹脂 <sup>2)</sup>	65

(単位:重量部)

<sup>1)</sup>新中村化学(株)製 「NKエステルBPE100」

<sup>2)</sup>日本合成ゴム(株)製 「JSR MBS61」

【0031】

【表4】



		A剤とB剤に加える物質		保存安定性	
		モノヒドロキシカルボン酸 <sup>2)</sup> 1777エステル	グリコール酸	ゲル化日数	判定
実施例14	A剤	1.5	1.5	>20	○
	B剤	1.5	0	>20	○
比較例3	A剤	0	1.5	7	×
	B剤	3.0	0	>20	○
比較例4	A剤	0	0	15	×
	B剤	3.0	1.5	1	×
比較例5	A剤	3.0	0	>20	○
	B剤	0	1.5	1	×
比較例6	A剤	3.0	1.5	>20	○
	B剤	0	0	2	×
比較例7	A剤	1.5	0	>20	○
	B剤	1.5	1.5	1	×
比較例8	A剤	0	0.75	7	×
	B剤	3.0	0.75	1	×
比較例9	A剤	3.0	0.75	>20	○
	B剤	0	0.75	1	×
比較例10	A剤	1.5	0.75	>20	○
	B剤	1.5	0.75	1	×

<sup>2)</sup> 共栄社化学(株)製 「ライトエステルPM」

【0032】次いで、表4に示す実施例14の組成につき、A剤、及びB剤を等量混合し、セットタイム、指触乾燥時間、引張剪断強度、衝撃強度、剥離強度を測定し、硬化特性、及び、硬化物の特性を評価した。この結果を表5に示す。

【0033】

【表5】

セットタイム (分)	指触乾燥 時間(分)	引張剪断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> )	剥離強度 (kg/25mm)
2.5	3	234	10.5	4.5

【0034】表4より、A剤は酸性リン酸エステルが存在したときのみ安定化されるのが明らかである。一方、本発明の二液主剤型アクリル系接着剤において硬化速度を早める作用を呈する $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物をB剤に配合すると、B剤中に含まれるバナジウム化合物との共存によりB剤が短期間でゲル化することが自明であり、 $\alpha$ -ヒドロキシカルボニル化合物はA剤にのみ配合可能であることが明らかである。また、表5より実施例14の組成の二液主剤型アクリル系接着剤は、良好な硬化特性、及び、硬化物の特性を示すことが明らかである。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、硬化速度が早く、空気接触面のタック性が短時間で解消し、しかも保存安定性が良好な二液型アクリル系接着剤が提供される。該二液型アクリル系接着剤は、従来の二液型アクリル系接着剤が有していた取り扱いが簡単であるという利点、接着強度特性が優れているという利点を生かしたまま、硬化速度が改良されたものであり、保存安定性にも優れている。従って、同二液型アクリル系接着剤は電機、機械、建築等、幅広い分野で好適に利用が可能なのである。